

Japanese Patent Application Laid-Open No. 163981/1979

(JP-54-163981A)

Claims

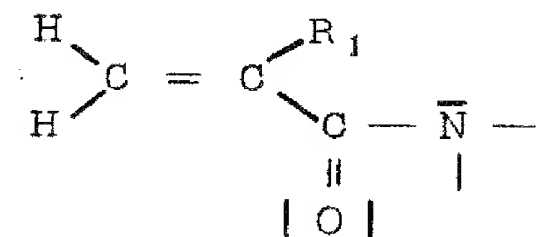
5 1. A process for preparing swellable cross-linked carboxyalkylcelluloses from natural cellulose or cellulose hydrate by reacting cellulose, a carboxyalkylating etherifying agent, and a cross-linking agent in an aqueous alkaline medium, comprising effecting alkalizing,
10 etherifying, and cross-linking simultaneously in one reaction step using fibers, textile sheet materials containing these fibers having a base of cellulose hydrate or of natural cellulose, or other sheet materials, by (a) contacting said fibers or sheet materials with an ample
15 quantity of an aqueous alkaline reaction mixture, (b) removing part of the reaction mixture from the fibers or sheet materials contacted therewith, so that at least the quantity required for reaction is still present, and (c)
20 treating the fibers or sheet materials containing said remainder of the aqueous alkaline reaction mixture with heat energy.

2. A process according to claim 1 in which the etherification is a carboxymethylation with monochloro-acetic acid or the salts thereof.

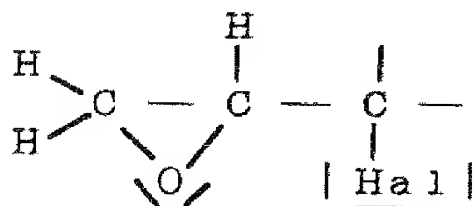
25 3. A process according to claim 1 or 2 in which the cross-linking is a reaction with phosphorus oxychloride, acrylamidomethylene-chloroacetamide or with a compound

which carries at least one of the following bifunctional groups reactive towards hydroxyl groups:

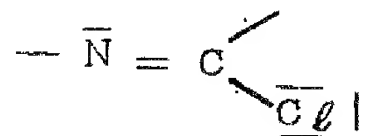
the acrylamido group, R_1 being H or CH_3



5 an α -halogenoepoxy group, Hal being Cl or Br

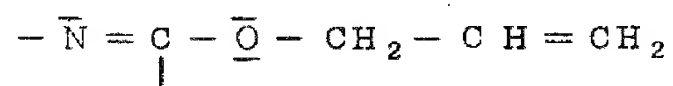


the chloroazomethine group



and

10 the allyloxy-azomethine group



4. A process according to claim 3 in which the cross-linking is carried out using 0.0005 to 0.2 parts by weight of the cross-linking agent, relative to 1 part by weight of the natural cellulose or of the cellulose hydrate.

5. A process according to claim 1 or 2 in which the cross-linking is carried out using at least 0.01 parts by weight of dichloro-acetic acid, relative to 1 part by weight of the natural cellulose or of the cellulose hydrate.

6. A process according to any one of claims 1 to 5 in which the fibers or the sheet materials are contacted with the aqueous alkaline reaction mixture by spraying or immersing.

5 7. A process according to any one of claims 1 to 6 in which, in the excess quantity of the reaction mixture is removed from the fibers or the sheet materials by squeezing off or centrifuging.

8. A process according to any one of claims 1 to 7
10 in which the final reaction between the fibers or the sheet materials and the reaction mixture, heat energy is applied in the form of hot air or steam or by a treatment with microwaves.

9. A process according to any one of claims 1 to 8
15 in which the fibers used are cellulose hydrate fibers which have lengths ranging from about 30 mm to about 150 mm, particularly from about 30 mm to about 60 mm.

10. A process according to any one of claims 1 to 8 in which the sheet materials used are films or sponge
20 cloths composed of cellulose hydrate.

11. Equipment for preparing swellable cross-linked carboxyalkylcelluloses from natural cellulose or cellulose hydrate by reacting cellulose, a carboxyalkylating etherifying agent, and a cross-linking agent in an aqueous
25 alkaline medium, comprising effecting alkalizing, etherifying, and cross-linking simultaneously in one reaction step using fibers, textile sheet materials

containing these fibers having a base of cellulose hydrate or of natural cellulose, or other sheet materials, by (a) contacting said fibers or sheet materials with an ample quantity of an aqueous alkaline reaction mixture, (b)
5 removing part of the reaction mixture from the fibers or sheet materials contacted therewith, so that at least the quantity required for reaction is still present, and (c) treating the fibers or sheet materials containing said remainder of the aqueous alkaline reaction mixture with
10 heat energy,

wherein the equipment comprises

(a) a unit (6) for preparing and storing the aqueous alkaline reaction mixture,

(b) a unit (2) for contacting fibers or textile sheet
15 materials containing these fibers, having a base of cellulose hydrate or of natural cellulose or other sheet materials, with an ample quantity of the aqueous alkaline reaction mixture,

(c) a unit (3) for partially removing the reaction
20 mixture from the fibers or sheet materials contacted therewith, so that at least the quantity required for reaction is still present,

(d) a unit for treating with heat energy the fibers, films or sheet materials containing the remainder of the
25 aqueous alkaline reaction mixture, and

connecting members between the units a to d.

12. Equipment according to claim 11 including an

additional device (1) preceding the unit b for pretreating an unreacted natural cellulose in the form of fibers or an unreacted cellulose hydrate in the form of fibers.

13. Equipment according to claim 11 or 12 including
5 an additional device (4) between the units c and d for post-treating fibers of natural cellulose or of cellulose hydrate which contain the remainder of the aqueous alkaline reaction mixture.

14. Equipment according to any one of claims 11 to
10 13 in which the unit b is a sieve drum washer and the unit d is a sieve drum drier or a sieve belt steamer.

15. A process for preparing a non-woven fabric using fibers or sheet materials produced by reacting cellulose, a carboxyalkylating etherifying agent, and a cross-linking
15 agent in an aqueous alkaline medium, comprising effecting alkalizing, etherifying, and cross-linking simultaneously in one reaction step using fibers, textile sheet materials containing these fibers having a base of cellulose hydrate or of natural cellulose, or other sheet materials, by (a)
20 contacting said fibers or sheet materials with an ample quantity of an aqueous alkaline reaction mixture, (b) removing part of the reaction mixture from the fibers or sheet materials contacted therewith, so that at least the quantity required for reaction is still present, and (c)
25 treating the fibers or sheet materials containing said remainder of the aqueous alkaline reaction mixture with heat energy.

⑫公開特許公報 (A)

昭54—163981

⑤Int. Cl.²
C 08 B 11/12
D 06 M 13/20

識別記号 ⑥日本分類
26(1) B 231

庁内整理番号
7445—4C
7107—4L

④公開 昭和54年(1979)12月27日
発明の数 3
審査請求 未請求

(全 13 頁)

⑤膨潤性架橋カルボキシアルキルセルロースを
天然セルロース又はセルロースヒドレートか
ら製造する方法及び装置並びに不織布の製法

②特 願 昭54—65703

②出 願 昭54(1979)5月29日

優先権主張 ③1978年5月31日③西ドイツ
(DE)④P 2823710.7

⑦発明者 ヘルムート・ラスク
ドイツ連邦共和国ヴイースパー
デン・アム・ボーエン・シュタ
イン32

同 アルノ・ホルスト
ドイツ連邦共和国ヴイースパー

⑦発明者 デン・ドウルズスシュトラッセ
3
エーレンフリート・ニシユヴィ
ツツ
ドイツ連邦共和国シュミツテン
・フエルトベルクシュトラッセ
76

⑦出願人 ヘキスト・アクチエンゲゼルシ
ヤフト
ドイツ連邦共和国フランクフル
ト・アム・マイン80

⑦代理人 弁護士 ローランド・ゾンデル
ホフ 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

膨潤性架橋カルボキシアルキルセルロースを
天然セルロース又はセルロースヒドレートか
ら製造する方法及び装置並びに不織布の製法

2 特許請求の範囲

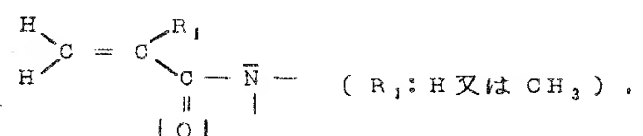
- セルロース、カルボキシアルキル化エーテ
ル化剤及び架橋剤を水性アルカリ性媒体中で
反応させることにより膨潤性架橋カルボキシ
アルキルセルロースを製造するに当り、アル
カリ化、エーテル化及び架橋を同時に1つの
反応工程で、セルロースヒドレート又は天然
セルロースをベースとする繊維、該繊維を含
有する繊維シート材料又は他種のシート材料
を使つて実施し、初めにこれらの繊維又はシ
ート材料を十分な量の水性アルカリ性反応混
合物と接触させ、反応混合物をそれと接触し
ている繊維又はシート材料から再び除去して
少なくとも反応に必要な量を存在させ、かつ
この残留した水性アルカリ性反応混合物を含

む繊維又はシート材料を熱エネルギーで処理
することを特徴とする、膨潤性架橋カルボキ
シアルキルセルロースを天然セルロース又は
セルロースヒドレートから製造する方法

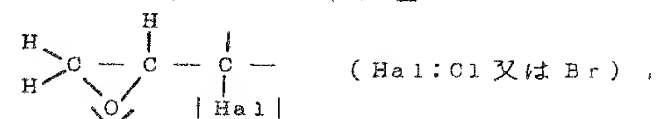
- 実施するエーテル化がモノクロル酢酸又は
その塩によるカルボキシメチル化である、特
許請求の範囲第1項記載の方法

- 実施する架橋がオキシ塩化リン、アクリル
アミドメチレンクロルアセタミド又はヒド
ロキシル基に対して反応性である次の二官能
性基：

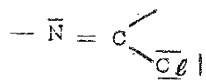
アクリルアミド基



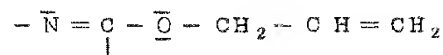
α-ハロゲンエポキシ基



クロルアゾメチン基



アリルオキシアゾメチン基



少なくとも1個を有する化合物との反応である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法

4. 架橋を、天然セルロース又はセルロースヒドレート1重量部に対して架橋剤0.0005～0.2重量部を使つて行なう特許請求の範囲第3項記載の方法
5. 架橋を、天然セルロース又はセルロースヒドレート1重量部に対してジクロル酢酸少なくとも0.01重量部を使つて行なう特許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法
6. 繊維又はシート材料を噴霧又は浸漬により水性アルカリ性反応混合物と接触させる特許請求の範囲第1項～第5項いずれかに記載の

は天然セルロースをベースとする繊維、該繊維を含有する繊維シート材料又は他種のシート材料を使つて実施し、初めにこれらの繊維又はシート材料を十分な量の水性アルカリ性反応混合物と接触させ、再び反応混合物をこれと接触している繊維又はシート材料から除去して少なくとも反応に必要な量を存在させ、かつこの残留した水性アルカリ性反応混合物を含む繊維又はシート材料を熱エネルギーで処理することによりセルロース、カルボキシアルキル化エーテル化剤及び架橋剤を水性アルカリ性媒体中で反応させることにより膨潤性架橋カルボキシアルキルセルロースを製造する装置において、

a) 水性アルカリ性反応混合物を生成しかつ貯蔵するユニット(6)、

b) セルロースヒドレート又は天然セルロースをベースとする繊維、該繊維を含有する繊維シート材料又は他種のシート材料を十分な量の水性アルカリ性反応混合物と接触させ

方法

7. 過剰量の反応混合物は絞り出し又は遠心分離により繊維又はシート材料から除去する特許請求の範囲第1項～第6項いずれかに記載の方法
8. 繊維又はシート材料と反応混合物との間の最終反応において熱エネルギーを熱風又は熱蒸気の形でもしくはマイクロ波による処理により適用する特許請求の範囲第1項～第7項いずれかに記載の方法
9. 使用する繊維が長さ範囲約30mm～約150mm、殊に約30mm～約60mmを有するセルロースヒドレート繊維である特許請求の範囲第1項～第8項いずれかに記載の方法
10. 使用するシート材料がセルロースヒドレートより成るフィルム又はスポンジ布である特許請求の範囲第1項～第8項いずれかに記載の方法
11. アルカリ化、エーテル化及び架橋を同時に1つの反応工程で、セルロースヒドレート又

るユニット(2)、

c) 少なくとも反応に必要な量が存在するように、反応混合物をこれと接触している繊維又はシート材料から除去するユニット(3)、

d) 残りの水性アルカリ性反応混合物を含有する繊維又はシート材料を熱エネルギーで処理するユニット並びに前記ユニットa～dの間を連結している部材を特徴とする、膨潤性架橋カルボキシアルキルセルロースを天然セルロース又はセルロースヒドレートから製造する装置

12. ユニットbの前部に、付加的に、繊維形の未反応天然セルロース又は繊維形の未反応セルロースヒドレートを前処理する装置(1)が位置する特許請求の範囲第11項記載の装置

13. 付加的に、ユニットcとdとの間に水性アルカリ性反応混合物の残分を含有する天然セルロース又はセルロースヒドレートより成る繊維を後処理する装置(4)が設置されてい

る特許請求の範囲第11項又は第12項記載の装置

14. ユニットbが篩ドラム式洗浄機でありかつユニットdが篩ドラム式乾燥機か又は篩ベルト式スチーマである特許請求の範囲第11項～第13項いずれかに記載の装置

15. アルカリ化、エーテル化及び架橋を同時に1つの反応工程で、セルロースヒドレート又は天然セルロースをベースとする繊維、該繊維を含有する繊維シート材料又は他種のシート材料を使つて実施し、初めにこれらの繊維又はシート材料を十分な量の水性アルカリ性反応混合物と接触させ、再び反応混合物をこれと接触している繊維又はシート材料から除去して少なくとも反応に必要な量を存在させ、かつこの残留した水性アルカリ性反応混合物を含む繊維又はシート材料を熱エネルギーで処理することにより、セルロース、カルボキシメチルセルロースエーテル化剤及び架橋剤を水性アルカリ性媒体中で反応させて製造した繊維

更に、これらの膨潤性物質は、種々の技術的適用分野で重要である、結合剤処理した不織布の水蒸気に対する吸収性を改良するのに使われる。これらの適用分野には、特に皮革又は特定の繊維の代用品として不織布を使用することが包含され、それは例えば靴（上皮、裏張り、靴底）、バッグ類、クッションカバー、外とう（“レザー”衣服及び全天候型衣服）の製造にもしくは家庭用の繊維製品（テーブルクロス、ウィンドー・“レザー”、フキン）に使われる。しかしそれらを不織布を除いた、前記の用途で利用できる材料（例えば皮革又は繊維）と組合せて又はその補充物として使用することもできる。

これら膨潤性物質に関する他の可能な適用分野は、水蒸気を吸収及び浸透させかつ種々の天然又は合成重合体、例えばポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ゴム、ポリアルキレン、セルロースヒドレート等から製造されるシート材料の製造である。殊に、例えば自立性フィルム又は基

又はシート材料を使用することを特徴とする不織布の製法

3 発明の詳細な説明

本発明は、膨潤性架橋カルボキシアルキルセルロースを天然セルロース又はセルロースヒドレートから製造する方法、該方法を実施するための装置及びこのように製造した生成物を特に不織布の製造に使用することに関する。

最近、膨潤性炭水化物誘導体、例えば膨潤性架橋セルロースエーテル、殊にカルボキシアルキルセルロースは、生理液体、例えば尿、血液、汗又は唾液が吸収されるべきあらゆる分野において、つまり育児、月経において又は医療目的に関して次第に重要性が増している。それは、しばしばベース材料としてセルロースを有する、使用される吸収性組成物、例えばタンポン、月経帯、不織布、乳児用ナプキン又はアンダーブラケットにおける添加物として導入されているかもしくはそれらはこれらの組成物の単独成分である。

体上のコーティングの形状を有していてよいこれらのシート材料は、靴上皮、クッションカバー、バッグ類及び外とう（“レザー”衣服又は全天候衣服）として又はカバー材、例えばテント材料又は帆布として使用するためのレザー代用品（合成皮革）として適当である。

膨潤性炭水化物誘導体、例えば膨潤性架橋セルロースエーテルを製造するために種々の方法が知られている。これらのうち特に次のものが挙げられる：

西ドイツ国特許公開明細書第1912740号（米国特許第3589364号明細書に相当）には、水溶液を吸収保持する繊維材料に使用するのに適当でありかつ実質的に水に不溶であるカルボキシメチルセルロース繊維が記載されている。それらは置換度（DS）約0.4～1.6を有する本来水溶性のカルボキシメチルセルロース（CMC）の塩の湿式架橋繊維でありかつそれらはセルロース繊維の固有の構造を有している。それらは、セルロースをカルボキシメチル化し

かつそれと同時に湿式架橋する単一反応工程で生成するか或いはセルロースを初めに湿式架橋し、次にカルボキシメチル化する2反応工程で生成する。反応に使われる開始物質は天然セルロース又は再生セルロースであり、架橋剤をアルカリ性又は酸性条件下で作用させる。種々の架橋剤のうちエピクロロヒドリンが優れている。セルロース繊維を不活性有機稀釈剤、例えばイソプロパノール中に少量の水の存在で懸濁させかつアルカリ性条件下に架橋剤約3~10重量%と反応させる。使われる不活性有機稀釈剤の量はセルロース量の約40倍に相当する。

西ドイツ国特許公開明細書第2364628号には、繊維及びフィルム形成する非水溶性重合体からの親水化された構造体が包含されており、これは、エーテル化だけが所定の程度に実施された場合には水溶性のセルロースエーテルが得られたであろうが、少なくとも大部分が非水溶性で、但し吸水性を維持するように変性されている変性セルロースエーテルの粒子を含有する。

(米国特許第3997647号明細書に相当)による高吸収性セルロースフィラメントの製法では、変性セルロース繊維は液体中で膨潤され、それ故それらを膨潤状態で押出成形することができ、押出成形の間に繊維は配向しかつ結合してフィラメントを形成する。その後、フィラメントを乾燥させて、繊維の膨潤中間状態を解消し、かつフィラメント内で毛管型縦溝を形成させる。“セルロースの変性”とは化学的な置換、化学的置換と架橋、もしくはグラフト重合である。

西ドイツ国特許公開明細書第2519927号(米国特許第4068068号明細書)には、吸水するが、水に著しく不溶性であるセルロースエーテルの製法が挙げられている。この方法では、セルロースをアルカリの存在でエーテル化剤と、エーテル化だけを実施した場合には水溶性セルロースエーテルが得られるようにして反応させる。セルロースのエーテル化の前、それと同時に又はその後で、ビスアクリルアミド酢酸による架橋を行なう。セルロースを第1工程でアル

特開昭54-163981(4)

殊に、親水化された構造体とはフィルムであるが、しかし常用の沈澱法で例えば再生セルロースから製造されるフィラメントも挙げられる。例えば、変性セルロースエーテルより成る粉末状又は粒状の材料を重合体組成分に加えかつ成形前にその中で均一に分散させる。

合成繊維又はフィラメントより成る或いはそれを含む繊維材料の吸水度及び吸収性を改良する方法は、西ドイツ国特許公開明細書第2441781号に記載されている。この方法においては、変性した高度吸収性セルロースエーテルを仕上剤、パーマメント仕上剤、樹脂又は結合剤により繊維材料に固着させる。変性セルロースエーテルの繊維材料上へのその固着のために使われる薬剤と共に、溶液、分散液又はエマルジョンのような水性調剤から繊維材料に施す。殊に、N-メチルアクリルアミドで変性したセルロースエーテルを改良繊維材料の重量に対して約0.1~5%の量で使用する。

西ドイツ国特許公開明細書第2447282号

カリ性にしかつ第2工程で、必要な場合には第3工程で他の反応成分を連続的に又は一緒にセルロースの重量に対してイソプロパノール0.8~7.5重量部の存在でアルカリセルロースに加えかつ温度約50~80℃で約1時間反応させる。この反応は、存在する粉末又は碎片がルーズでかつ粘着しない場合には、イソプロパノールを加えずに湿っているアルカリセルロースと直接行なうこともできる。

いずれの有機稀釈剤も使わず⁽¹⁾この反応を行なうような方法が西ドイツ国特許公開明細書第2520337号(米国特許第4066828号明細書に相当)にも記載されている。使用する架橋剤はアクリルアミドメチレンクロルアセタミド、ジクロル酢酸、オキシ塩化リン又はアルカリ性媒体中でセルロースに対して反応性である基としてアクリルアミド基、クロルアゾメチン基又はアリルオキシアゾメチン基少なくとも2個を含有する種類の化合物である。

西ドイツ国特許公開明細書第2543187号に

有機稀釈剤を使わずにこの反応を行なう他の方法が記載されている。この方法では、ラツカー塗装した又はしていないセルロースヒドレートフィルム片を第1工程でアルカリ性にし、次いで、ハロゲン化脂肪酸、例えばモノクロル酢酸を使つてエーテル化しかつ多官能性架橋剤と反応させる。

西ドイツ国特許公開明細書第2710874号には、レーヨンステーブルファイバーを溶剤用のポンプ循環系を備えている反応器中に装入しかつ繊維1重量部当り87%-イソプロパノール約13重量部の存在で約50%-NaOH水溶液でアルカリ性にする方法が記載されている。次いで、このアルカリ性レーヨンステーブルファイバーを温度約70℃で約1時間モノクロル酢酸ナトリウムでエーテル化しかつそれと同時にビスアクリルアミド酢酸で架橋する。反応の完結時に混合物を中和しかつ濾過し、架橋エーテル化レーヨンステーブルファイバーより成る固体残分を水性アルコール中で洗浄して塩を除去

と一緒に導入した成分を更に加工することが困難になる。更に、添加した変性セルロースエーテルの吸収性は、投与を促進するために使われる助剤により又は成分混合物からの繊維製造の間に減退する。

直接変性セルロース誘導体からの繊維及び／又はフィラメントの製造は、一般に余り膨潤性ではないセルロース誘導体を使う場合に実施できるに過ぎない。さもないと繊維及び／又はフィラメントの製造が膨潤する液体により困難になる。

それ故、本発明の目的は、著しく経費のかかる装置を必要とせずかつ、天然セルロース又はセルロースヒドレートをベースとしかつ良好な膨潤性を有する繊維、該繊維含有の繊維シート材料又は他種のシート材料を供給する架橋カルボキシアルキルセルロースを製造するための方法及び装置を開示することである。

本発明は、セルロース、カルボキシアルキル化するエーテル化剤及び架橋剤を水性アルカリ

する。得られた繊維材料は良好な吸収性及び保水性を有しかつ約70%の非水溶性である。

しかし従来の文献から公知の方法は種々の欠点を有している：

すべての製法において、アルカリ化を別個に、それ故エーテル化及び／又は架橋反応の前に時間を浪費する方法で実施する；

多少著量の有機稀釈剤の使用により、これらの稀釈剤を回収又はそれらを生態学的に許容される方法で調製しかつこれらの稀釈剤を使う方法の操作安全性に関する高い要求を満足するために高価な特別な装置を必要とする；

有機稀釈剤を添加せずに実施する方法では、使用する粉末又は碎片の混合物が、反応成分がセルロース材料のすべての反応区域に達するのを困難にするので、屢々反応経過が非常に不規則である；

屢々、吸収性の変性セルロースエーテル又は類縁物質を繊維の表面に施すか或いは繊維の製造に使われる原料中にこれらの物質を配合する

性媒体中で反応させることにより膨潤性架橋カルボキシアルキルセルロースを製造することを基本とする。本発明方法は、アルカリ化、エーテル化及び架橋を同時に1つの反応工程で、セルロースヒドレート又は天然セルロースをベースとする繊維、該繊維を含有する繊維シート材料又は他種のシート材料を使つて実施することの特徴とする。初めに、繊維又はシート材料を十分な量の水性アルカリ性反応混合物と接触させ、次いで再び反応混合物を、少なくとも反応に必要な量がなお存在するようにそれと接触している繊維又はシート材料から除去し、かつ残りの水性アルカリ性反応混合物を含む繊維又はシート材料を熱エネルギーで処理する。

膨潤性カルボキシアルキルセルロースは、それらを水性液体、殊に水50重量%以上を含有する液体中に浸漬する際に或いはそれらが他の方法で水分子(例えば水蒸気)と接触する際に膨潤するものであり、それらは少なくとも約30重量%、特に少なくとも約50重量%水に

不溶である。本発明により製造したカルボキシアルキルセルロースは、繊維形出発物質を使う場合には長さ約0.1～約200mm、殊に約1～約150mmを有する繊維の形で或いは出発物質がフィルム又はスポンジ布である場合にはシート材料の形で得られる。

特に、本発明方法は天然セルロース又はセルロースヒドレートの繊維もしくは該繊維を含有するシート材料を、アルカリ化剤、更に既にカルボキシアルキル化しているエーテル化剤及び架橋剤の水溶液を含有する水性アルカリ性反応混合物で噴霧するか又は浸漬するように実施する。殊に、この方法工程は繊維又はシート材料と反応混合物との十分な混合を達成するために実施する。それというのも繊維又はシート材料と他の反応成分との間に均一な接触をもたらすことにより均一な反応の経過という利点が得られ、即ちセルロース分子に対するできる限り均一な置換が達成されるからである。

本来の化学反応のために、過剰の反応混合物

をそれと接触している繊維又はシート材料から再び除去する。殊にこれは絞り出すか又は遠心分離することにより行なう。最大限で、過剰量とはセルロースと、アルカリ化剤、エーテル化剤及び架橋剤とより成る水性混合物との化学反応に必要なでない量であり、有利にはそれは、実際に反応に必要なとされる量の数倍量であり、例えば5～50倍量である。反応成分の間の化学反応は、繊維又はシート材料と残りの反応混合物とより成る混合物を熱エネルギーで処理することにより行なう。殊に、熱エネルギーは熱風の形で、例えば空気循環系を備えている乾燥装置（例えば乾燥室）或いは熱風又は過熱蒸気が処理すべき材料を通して流動する他種の装置において適用するかもしれない。熱エネルギーをマイクロ波により発生させる。マイクロ波を使う場合、挙げた他の方法とは異なり、外部から熱を供給せず、それは直接繊維又はシート材料上で、即ち実際の化学反応位置で発生させる。

就中、必要な反応時間は繊維又はシート材料

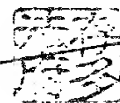
の熱伝達性に左右され、即ち熱伝達が良好である程反応時間は短い。必要な反応時間は、熱エネルギーを供給する方法に応じて約15秒～約60分間である。熱風又は過熱蒸気を使う場合には、例えば反応時間は熱風温度約70～約160℃で有利には約1～約10分間である。一方、マイクロ波を使う場合、反応時間は約15～約60秒間である。

経済的な理由で、本発明方法を実施する際に、天然セルロース又はセルロースヒドレートのアルカリ化剤としてNaOH水溶液を殆んどいつも使用する。しかし、他のアルカリ性水溶液、例えばKOH又はLiOH溶液もまたアルカリ化剤として好適である。その水溶液の濃度は広い範囲で変動してよく、殊に約10～60重量%である。

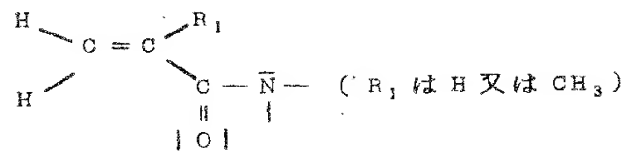
カルボキシアルキル化エーテル化剤としてはモノクロル酢酸又はその塩が優れているが、モノクロルプロピオン酸又はアクリルアミドを使用してもよく、カルボキシアルキル化はカルボ

キシエチル化又は有利にはカルボキシメチル化でありかつカルボキシメチルセルロース(CMC)又はカルボキシエチルセルロース(CEC)が得られる。本発明方法を強制的な架橋をせずに実施した場合には、生じるセルロースエーテルはそれが部分的に水溶性であるような置換度(DS)を有する。

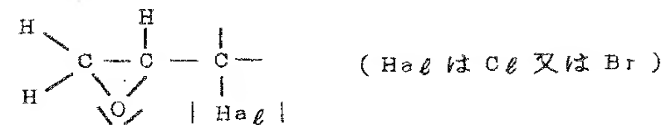
本発明方法によりエーテル化反応と別個に架橋を実施し、かつ架橋により比較的多量の水を吸収しかつまた自体完全には溶解することなくその水量を多かれ少なかれ良好に保持し得る生成物が得られる。下記の架橋剤はこの目的に適しており、殊に天然セルロース又はセルロースヒドレート1重量部に対して0.0005～0.2重量部を使用すべきである。それらはヒドロキシル基に対して次の官能基少なくとも1個を有する化合物である：



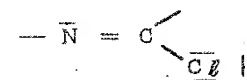
アクリルアミド基



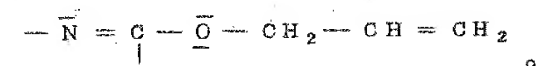
α -ハロゲンエポキシ基



クロルアゾメチン基



アリルオキシアゾメチン基



架橋剤はオキシ塩化リン又はアクリルアミドメチレン-クロルアセタミドであつてもよい。しかし、架橋剤として使用することもできるジクロル酢酸は天然セルロース又はセルロースヒ

ドラ、竹、サトウキビ廃物)から生成される天然セルロースの繊維より成つていてよい。しかし、天然セルロース繊維は仕上げた繊維シート材料の形、例えば製織-又は不織布の形であつてもよく、その際に該繊維が単独で存在するばかりでなく、他の繊維、例えばセルロースヒドレート繊維又はポリエステル繊維のような合成繊維と混紡していてもよい。

他方では、使用するセルロース出発物質はセルロースヒドレートの繊維もしくはフィルム又はスポンジ布のようなシート材料、例えば再生セルロースの繊維、フィルム又はスポンジ布(例えばビスコース、即ち沈澱浴中のセルロースキサントゲン酸ナトリウムから生成した繊維、フィルム又はスポンジ布)であつてよい。有利には、所謂レーヨンステーブルファイバーを使用し、即ち出来る限り均一に切断しかつ範囲約30~約150 mm、殊に約30~約60 mmの長さを有するセルロースヒドレートの繊維である。しかしセルロースヒドレート繊維は仕上げ繊維

ドレート1重量部当り少なくとも0.01重量部の量で使用すべきである。

前記の官能基を有する化合物の例を次に挙げる：

メチレンビスアクリルアミド、

ビスアクリルアミド-酢酸、

N, N'-ジメチロール-メチレン-ビスアクリルアミド、

1, 1'-ビスアクリルアミド-エタン、

メチレン-ビスメタクリルアミド、

エピクロルヒドリン、

2, 4, 6-トリクロルーピリミジン、

2, 4, 5, 6-テトラクロルーピリミジン、

塩化シアヌル、

トリアリル-シアヌレート。

一方では、本発明方法で使用するセルロース出発物質は、例えば著しく発育した植物の繊維細胞、例えばとりわけ原綿、コットンリンター、パルプ、ラミー、亜麻又は大麻を含めて綿、韌皮、葉、木及び草繊維(例えば穀類のわ

シート材料、例えば製織-又は不織布の形であつてよく、その際にこれらの繊維が単独で存在するばかりでなく、他の繊維、例えば綿のような天然セルロース又はポリエステル繊維のような合成繊維と混紡していてもよい。

本発明方法で使用する成分のモル比は、アルカリヒドロキシド約0.7~2.1モル、 H_2O 10~30モル、エーテル化剤0.7~2モル及び架橋剤0.005~0.1モルが適当である(セルロース1モルに対して)。

更に、冒頭に記載した目的は、前記のようにアルカリ性水性媒体中でセルロース、カルボキシアルキル化エーテル化剤及び架橋剤を反応させることにより膨潤性架橋カルボキシアルキルセルロースを製造する方法を実施するための装置により解決される。

本発明による装置は次の特徴を有する：

a) 水性アルカリ性反応混合物を生成しかつ貯蔵するユニット、

b) セルロースヒドレート又は天然セルロー

スをベースとする繊維、該繊維を含有する繊維シート材料又は他種のシート材料を十分な量の水性アルカリ性反応混合物と接触させるユニット、

c) 少なくとも反応に必要な量が存在するように、反応混合物をそれと接触している繊維又はシート材料から除去するユニット、

d) 残りの水性アルカリ性反応混合物を含有する繊維又はシート材料を熱エネルギーで処理するユニット、

並びに前記ユニット a ~ d の間を連結している部材。

本発明による装置により、本発明方法を断続的に或いは有利には必要な反応成分が連続的にユニット b 中に供給されかつ搬出される場合には連続的に実施することができる。

本発明による装置の優れた実施形を第 1 図及び第 2 図に図示しかつそれにより本発明を詳説する。第 1 図では、例えばフロック 10 の形状であつてよい繊維が前処理ユニット、例え

れている水から生じた熱又は過熱蒸気で処理される。この篩ベルト式乾燥機はヘッドに配置された付加的な加熱コイル 11 を具備していてもよい。ユニット d から搬出される繊維は前記の範囲で架橋されておりかつエーテル化されていて、それ故膨潤性になつた。

セルロース出発物質が繊維の形ではなく、例えば製織布、不織布、混紡製織布、混紡不織布、スポンジ布又はフィルム形状である場合には、本発明による装置中で装置 1 及び 4 は必要ない。それというのもこれらの出発材料を開繊又はルーズにすることは不必要ないしは不可能だからである。

本発明による方法及び装置は製品の技術的に簡単な製造を可能にする。それというのも例えば防爆装置を必要としないからである。更に、本方法が 1 つの反応工程でアルカリ化、エーテル化及び架橋の組合せを許容するので反応時間を短縮することができる。繊維又はシート材料を著量の反応混合物と接触させることにより、

特開昭54-163981(8)

ばホツパーフィーダ 1 中に供給され、その中でフロックは数回開繊され、次にコンベアベルト 9 を介して繊維はユニット b 中に、殊にユニット a、例えば攪拌機 8 を備えているタンク 6 と連結している供給導管 13 を介して反応混合物を充填又は再充填される篩ドラム式洗浄機 2 中へ供給される。十分な量の反応混合物を含む繊維からユニット c、例えばパッダ 3 中で、少なくとも反応に必要な量が存在するまで反応混合物分を除去する。ユニット c 中での絞り操作に次いで、絞り出された繊維を再び後処理装置、例えばアンラベリング機 4 中でほぐして、次の反応を促進する。残りの水性アルカリ性反応混合物を含む繊維はユニット d、殊に篩ドラム式乾燥機 5 中に供給され、ここで熱風で処理される。

第 2 図はユニット d の他の優れた実施形を示し、これは篩ベルト式スチーマ 7 であつてもよく、ここで繊維は篩ベルト 15 上を搬送されかつ加熱コイルによりユニット 12 中に包含さ

良好な反応挙動が保証され、従つて実際の化学反応は必要量の反応混合物とだけ行なわれる。それ故、就中これはエネルギーを節約しかつ過度に大きくはない装置を使用することを可能にする。

特に、本発明方法により製造した繊維又はシート材料を不織布の製造に使用する。しかし、初めに挙げた他の適用分野でも可能である。重合体組成物をベースとする不織布又はシート材料中への殊に膨潤性の繊維の配合に関する詳細は次の文献に記載されている：

西ドイツ国特許公開明細書第 2756671 号（ポリウレタン中へ配合）、同第 2756484 号（ポリ塩化ビニル中へ配合）、同第 2710874 号（不織布中へ配合）、同第 2736205 号（ゴム中へ配合）及び同第 2736147 号（接着剤中へ配合）。

本発明により生成したカルボキシアルキルセルロースの特性を明らかにするために使つたパラメータは次の通りである：

WRV：膨潤性架橋重合体の保水値（重量％）で、これはその非水溶性分に対して1600倍の重力加速度に対して測定；WRVは試料を水中に浸漬した後で測定する。

WUA：膨潤性架橋重合体の非水溶性分。

DS：置換度、即ちアンヒドロ-D-グルコース単位の置換されたヒドロキシル基の平均数、0.0～3.0。

SV_{H₂O}：本方法で製造した生成物のその全重量に対するH₂O吸収性（重量％）；SV_{H₂O}は試料がH₂Oを飽和吸収した後で測定する。

例 1

レーヨンステアブルファイバー（1.7_dtex、長さ40mm）40gをNaOH 92.7g、モノクロル酢酸ナトリウム270g、ビスアクリルアミド酢酸1.46g及びH₂O 62.6gより成る溶液中で室温で5分間浸漬し、次に遠心分離機中で処理して、反応重量（繊維＋反応混合物）125gにする。実際の化学反応（アルカリ化、エーテル化及び架橋）をもたらすために混合物

を80℃に加熱した乾燥室中で30分間貯蔵する。塩化水素酸で中性にした後、反応生成物を濾過し、固体残渣を水性メタノール70重量％中で洗浄して塩を除去する。約60℃の温度で乾燥した繊維材料は次のパラメータを有する：

$$WRV=1560, WUA=69, DS=0.29$$

例 2

製造は例1と同様であるが、本例では繊維22gをNaOH 60g、モノクロル酢酸Na 17.5g、ビスアクリルアミド酢酸5.94g及びH₂O 45.9gより成る溶液中に浸漬し、繊維を遠心分離して反応重量75.7gとする。反応時間は温度80℃で60分間である。繊維材料は次のパラメータを有する：

$$WRV=4770, WUA=58, DS=0.36$$

例 3

製法は例2と同様であるが、反応時間は温度120℃で15分間である。繊維材料は次のパラメータを有している：

$$WRV=4830, WUA=62, DS=0.34$$

例 4

製法は例1と同様であるが、反応時間は温度160℃で10分間である。繊維材料は次のパラメータを有する：

$$WRV=4680, WUA=60, DS=0.33$$

例 5

製法は例1と同様であるが、本例では化学反応をリンデ（Linde）社製作のマイクロ波オープン（[®] Microtherm LMG 701）中で30秒間実施する。繊維材料は次のパラメータを有する：

$$WRV=10350, WUA=57, DS=0.29$$

例 6

製法は例1と同じであるが、本例では繊維25gをNaOH 49g、モノクロル酢酸ナトリウム72g、ビスアクリルアミド酢酸2.44g及びH₂O 18.9gより成る溶液中に浸漬し、繊維を遠心分離して反応重量98.6gにする。化学反応は4分間で作用する、温度130℃の熱風流を使つて篩ネット上で実施する。繊維材料は次のパラメータを有する：

$$WRV=5150, WUA=59, DS=0.49$$

例 7

製法は例1と同じであるが、本例では繊維20gをNaOH 52g、アクリルアミド8.9.98g、ビスアクリルアミド酢酸6.44g及びH₂O 35.2gより成る溶液中に浸漬し、繊維を遠心分離して反応重量91gにする。反応時間は温度120℃で15分間である。繊維材料は次のパラメータを有する：

$$WRV=12260, WUA=44$$

例 8

製法は例7と同じであるが、反応時間は例5のマイクロ波オープン中で45秒間である。繊維材料は次のパラメータを有する：

$$WRV=7800, WUA=56$$

例 9

製法は例7と同じであるが、本例では繊維20gをNaOH 52.7g、アクリルアミド9.1.2g、ビスアクリルアミド酢酸6.5g及びH₂O 35.6gより成る溶液中に浸漬し、繊維を遠心

分離して反応重量 84.7 g にする。繊維材料は次のパラメータを有する：

$$WRV = 12470, WUA = 24.9$$

例 10

製法は例 9 と同じであるが、化学反応はマイクロ波オーブン中で 45 秒間実施する。繊維材料は次のパラメータを有する：

$$WRV = 2670, WUA = 60.2$$

例 11

レーヨンステールファイバー (1.7_{dtex}、長さ 40 mm) 2.5 Kg を 50% - NaOH 水溶液 5.3 Kg、モノクロル酢酸ナトリウム 7.74 Kg、ビスアクリルアミド酢酸 0.263 Kg 及び H₂O 18 Kg より成る溶液中で室温で 10 分間浸漬し、次に遠心分離機中で処理して反応重量 10.135 Kg にする。本来の化学反応を惹起するために混合物をポリエチレン製バッグ中に装填しかつ 70℃ に加熱した循環空気乾燥室中で 60 分間貯蔵する。氷酢酸で中和後、反応生成物を濾過しかつ固体残渣をメタノール 80 重量% を使用して

NaOH 92.6 g、モノクロル酢酸 270 g、ビスアクリルアミド酢酸 11.5 g 及び H₂O 77.6 g より成る溶液中で室温で 5 分間浸漬し、次に絞り出して反応重量 14.7 g にする。本来の化学反応のために混合物を約 130℃ に加熱した乾燥室中に 15 分間貯蔵する。氷酢酸で中和後、反応生成物を濾過しかつ固体残渣を 70 重量% イソプロパノールで洗浄する。この処理後、乾燥した不織布は水に対する吸収力 2680 重量% を有する (処理前は 888 重量%)。不織布の吸収力は H₂O を試料に飽和まで施した後で測定し、これは不織布全重量に対するものである。

次表に例 1 ~ 13 の反応成分のモル比を記載するが、反応重量に絞り出した材料中に存在する。

抽出カラム中で洗浄して塩を除去する。約 60℃ で乾燥した繊維材料は次のパラメータを有する：

$$WRV = 1170, WUA = 77, DS = 0.45$$

例 12

製法は例 11 と同じであるが、本例では 50% - NaOH 水溶液 5.633 Kg、モノクロル酢酸ナトリウム 6.566 Kg、ビスアクリルアミド酢酸 0.279 Kg 及び H₂O 18.77 Kg より成る溶液を使用し、繊維を遠心分離して反応重量 7.8 Kg にする。繊維材料は次のパラメータを有する：

$$WRV = 3270, WUA = 75, DS = 0.31$$

例 13

製法は例 12 と同じであるが、化学反応は室温 (23℃) で 26 時間実施する。繊維材料のパラメータは不完全な反応を表わす：

$$WRV = 420, WUA = 86, DS = 0.16$$

例 14

ポリエステル繊維 50% 及びレーヨンステールファイバー 50% より成る不織布 7.6 g を

表

例	反 応 成 分					セ ル の 分			線 維 材	
	セルロースヒドロレート	NaOH	H ₂ O	モノクロル酢酸Na	アクリルアミド	線維	線維	線維	線維	線維
1	1	0.85	12.7	0.85	1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
2	1	0.90	15.3	0.90	1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
3	1	0.85	12.7	0.85	1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
4	1	0.85	12.7	0.85	1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
5	1	0.85	12.7	0.85	1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
6	1	1.98	17.0	1.00	1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
7	1	1.59	23.8	1	1.55	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
8	1	1.59	23.8	1	1.55	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
9	1	1.92	28.8	1	1.87	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
10	1	1.92	28.8	1	1.87	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
11	1	1.12	16.8	1.12	1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
12	1	1.00	17.0	0.80	1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
13	1	1.00	17.0	0.80	1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

例 1 5

ポリエステル繊維 50% 及び綿 50% から成る混紡製織布 1.5 g を NaOH 9.26 g モノクロル酢酸ナトリウム 2.70 g ビスアクリルアミド酢酸 1.5 g 及び H_2O 7.76 g より成る溶液中に室温で 5 分間浸漬し、次に絞り取つて反応重量 (製織布 + 反応混合物) 3.2.7 g にする。本来の化学反応 (アルカリ性化、エーテル化及び架橋) を実施するために混合物を約 120℃ に加熱した乾燥室中で 15 分間貯蔵する。氷酢酸で中和後、反応生成物を濾過しかつ固体残渣を 70 重量% - イソプロパノール中で洗浄し、この処理後に乾燥した製織布は SV_{H_2O} 5.98 を有する (処理前 1.83)。

例 1 6

リネン布 2.0 g を例 1 5 と同様に処理するが、絞り出して反応重量 4.8.5 g にする。この処理後に乾燥布は SV_{H_2O} 5.30 を有する (処理前 2.05)。

例 1 7

乾燥機を通す。その乾燥機中の温度は 105℃ であり、繊維は乾燥機中に 2.75 分間とどまる。氷酢酸中で中和しかつ反応生成物を水及び 100% - イソプロパノール中で洗浄後、所望の場合には繊維材料を例えばヘキスト社 (Hoechst AG) 製の 0.3% - 調整剤[®] レオミン (Leomin) HSG を使つて調整することができる。乾燥した繊維は次のパラメータを有する：

$$WRV = 500, WUA = 93, DS = 0.2$$

例 1 9

製法は例 1 8 と同じであるが、化学反応は篩ベルト式スチーマで実施し、スチーマ中の温度は 100℃ であり、繊維はスチーマ中に 3 分間とどまる。乾燥した繊維は次のパラメータを有する：

$$WRV = 600, WUA = 92.5, DS = 0.21$$

例 2 0

製法は例 1 8 と同じであるが、反応混合液はビスアクリルアミド酢酸 4.2 Kg のみを含有し、繊維を、未処理の繊維材料 100 g が反応混合

単位面積当りの重量 25 g / m^2 を有する不織紙 10 g を例 1 5 に記載したように処理するが、絞り取つて反応重量 25 g にする。この処理後、乾燥した紙は SV_{H_2O} 4.70 を有する (処理前 2.40)。

例 1 8

必要な反応混合物は次のように生成する：

NaOH 4.2.5 Kg を H_2O 3.2.5 Kg に攪拌しながら加えかつ NaOH 水溶液が冷却した時に初めにビスアクリルアミド酢酸 1.0.5 Kg、次にモノクロル酢酸ナトリウム 1.2.3 Kg を加える。ホッパーフィーダー中で 3 回開繊したレーヨンステープルファイバー (1.7 dtex 長さ 40 mm) を篩ドラム式洗浄機中でこの反応混合液に加え、この反応混合液で飽和した繊維をパツター中で、未処理繊維 100 g が本来の化学反応の実施前に 300 g の重量、即ち繊維材料 100 g が反応混合液 200 g を含有するように絞り取る。繊維材料をアンラベリング機中で再び開繊した後で、それを本来の化学反応が起る篩ドラム式乾

物 170 g を含有するように絞り取る。反応を篩ドラム式乾燥機中 95℃ でかつ乾燥機中の繊維滞留時間 1.5 分で実施する。氷酢酸中で中和し、反応生成物を 70% - 水性イソプロパノール中で洗浄しかつ乾燥させた後で、繊維は次のパラメータを有する：

$$WRV = 3277, WUA = 51, DS = 0.43$$

例 2 1

セルローズヒドレートから生成したスポンジ布 (単位面積当りの重量 250 g / m^2) をロールから直接篩ドラム式洗浄機中に巻出しかつ例 2 0 により処理し、未処理のスポンジ布 100 g が反応混合液 220 g を含むように絞り取る。飽和しかつ絞り取つたスポンジ布は開繊せずに、直接篩ドラム式乾燥機中に供給しかつ 95℃ で 1.5 分間反応させる。氷酢酸で中和し、70% - 水性イソプロパノールで洗浄しかつ乾燥した後で、スポンジ布は次のパラメータを有する：

$$WRV = 580 \text{ (未処理スポンジ布 102)},$$

$$WUA = 84.5, DS = 0.28$$

例 2 2

製法は例 2 0 と同じであるが、本例ではフィブリルを除去したパイン亜硫酸パルプを出発物質として使用しかつパルプ 1 0 0 g が反応混合液 2 0 0 g を含有するように絞り取る。開繊機を用いて均一な約 1 cm の厚さの層を篩ドラム式乾燥機中に供給しかつ 9 5 °C で 2 分間反応させる。乾燥したパルプは次のパラメータを有する:

$$WRV = 408, WUA = 80.8, DS = 0.26$$

例 2 3

製法は例 2 0 と同じであるが、本例では綿布を出発物質として使い、これは開繊しない。反応は篩ドラム式乾燥機中 9 5 °C で 2 分間実施する。乾燥した布は次のパラメータを有する:

$$WRV = 350 \text{ (未処理布 90)}, WUA = 95, DS = 0.18$$

4 図面の簡単な説明

添付図面は本発明による装置の優れた実施形を表わし、第 1 図は本発明方法を実施するための装置の略示縦断面図、第 2 図は他の優れたユ

ニット d の実施形を示す。

6…タンク、2…篩ドラム式洗浄機、3…パツダー、5…篩ドラム式乾燥機、7…篩ベルト式スチーマ

代理人 弁護士 ローランド・ゾンデルホス

(ほか 1 名)

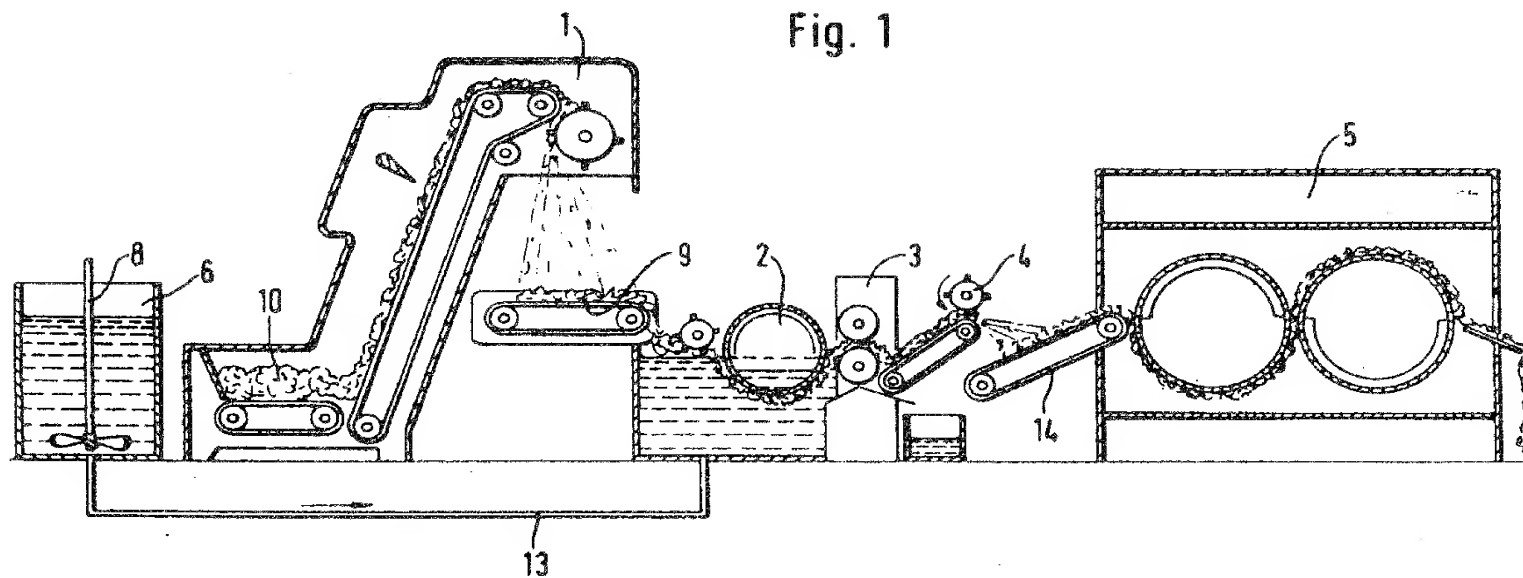
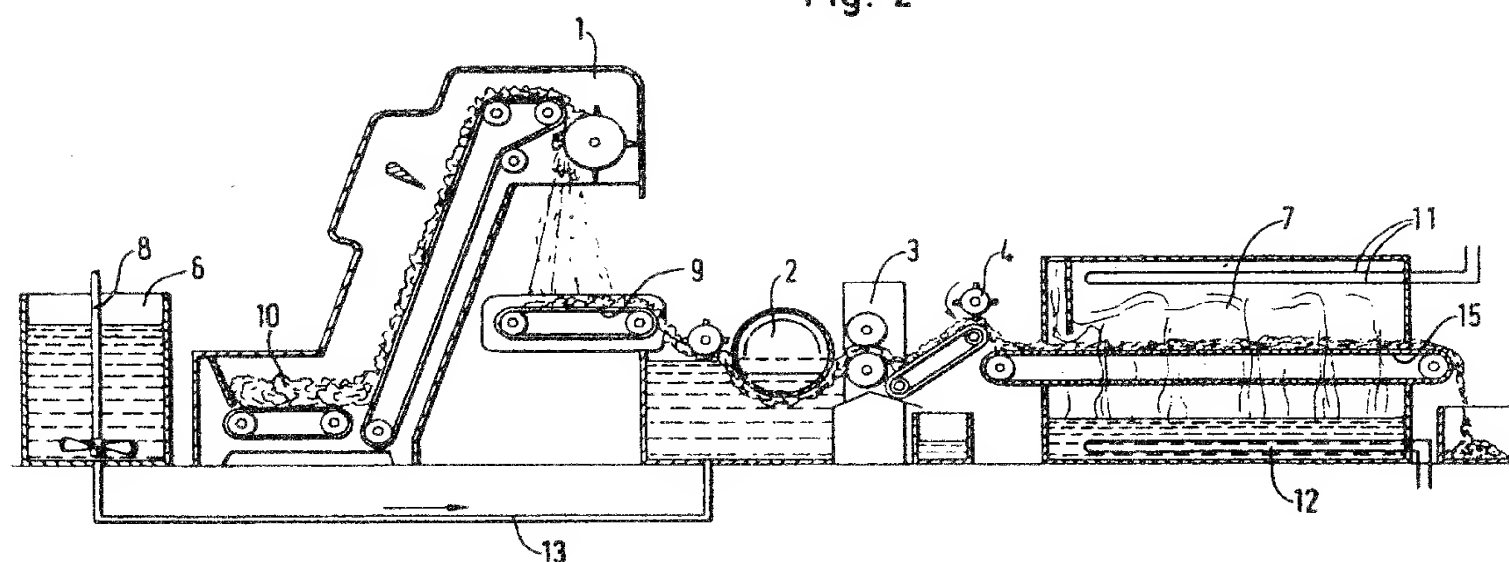


Fig. 1

Fig. 2



第 1 頁の続き

優先権主張 ②1978年 5 月31日③西ドイツ
(DE)④P2823736.7

②1978年 5 月31日③西ドイツ
(DE)④P2823757.2

⑦発 明 者 ハンス・ゾムマー
ドイツ連邦共和国ホーフハイム
・イム・クリンゲン 8